

УДК 546:541.45-12:543.42

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

С.А.Ковязина, Л.А.Переляева, И.А.Леонидов, Э.Г.Вовкотруб\*, В.Н.Стрекаловский\*

Институт химии твердого тела УрО РАН

620219, Екатеринбург, Первомайская, 91

\*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

620219, Екатеринбург, ГСП-146, С.Ковалевской, 20

Поступила в редакцию 24 января 2002 г.

Настоящая работа посвящена изучению дефектной структуры оксидов переменного состава  $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$  со структурой пироксена методами колебательной спектроскопии.

**Ковязина Светлана Александровна** – аспирант Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: колебательная спектроскопия твердофазных соединений, проблемы взаимосвязи особенностей кристаллического строения и физико-химических свойств перспективных материалов.

**Переляева Лина Александровна** – ведущий научный сотрудник лаборатории физических методов исследования твердого тела Института химии твердого тела УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: колебательная спектроскопия твердофазных соединений, проблемы взаимосвязи особенностей кристаллического строения и физико-химических свойств перспективных материалов.

Автор более 100 статей в отечественных и зарубежных изданиях.

**Леонидов Илья Аркадьевич** – ведущий научный сотрудник лаборатории оксидных систем Института химии твердого тела УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: химия твердого тела, кристаллохимия неорганических соединений, конструирование неорганических

материалов.

Автор более 100 статей и изобретений.

**Вовкотруб Эмма Гавриловна** – старший научный сотрудник Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, кандидат технических наук.

Область научных интересов: спектроскопия комбинационного рассеяния света, фазовый состав и структура солевых пластов, твердых электролитов и других объектов неорганической химии.

Автор более 100 научных работ и 6 изобретений.

**Стрекаловский Виктор Николаевич** – старший научный сотрудник, заведующий лабораторией физико-химических методов исследования и руководитель ЦКП «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ученый секретарь Совета по научному оборудованию УрО РАН, кандидат технических наук.

Область научных интересов: инструментальные методы анализа, вещественный макро- и микроанализ, структура твердых электролитов.

Автор более 200 публикаций, монографии и 8 изобретений.

В связи с развитием экспериментальных методов в настоящее время появляются новые возможности исследования разупорядочения неорганических материалов. Плодотворным подходом является использование методов колебательной спектроскопии [1-5], обладающей высокой чув-

ствительностью к ближнему порядку, так как локальные искажения длин и углов связей кристаллической решетки, вариации по массе, размерам ионов и их распределение существенным образом влияют на параметры колебательного спектра. Высокотемпературная спектроскопия



комбинационного рассеяния света позволяет изучать динамику кристаллической решетки сложных оксидных фаз [6-9].

Среди тройных оксидов металлов соединения общей формулы  $A_2B_2O_7$  представляют семейство фаз изоструктурных минералу пирохлора  $(Na,Ca)(Nb,Ta)O_6F$ . Эти соединения, в основном имеющие кубическую структуру, предрасположены к широкому разнообразию химических замещений по А, В и О позициям при условии соблюдения определенного отношения ионных радиусов и электронейтральности. Атомы кислорода размещаются по двум неэквивалентным позициям 48f и 8a, которые заселены полностью. В каркасе структуры имеется также позиция 8b, которая вакантна при низких температурах (рис. 1). Кристаллическая структура сохраняется даже при значительном образовании вакансий в А и О позициях. Многие дефектные пирохлоры обладают хорошей ионной проводимостью и могут быть использованы в качестве твердых электролитов [10]. Установлено, что некоторые из этих дефектных фаз, содержащие вакансии в кислородной подрешетке, являются кислородными проводниками.

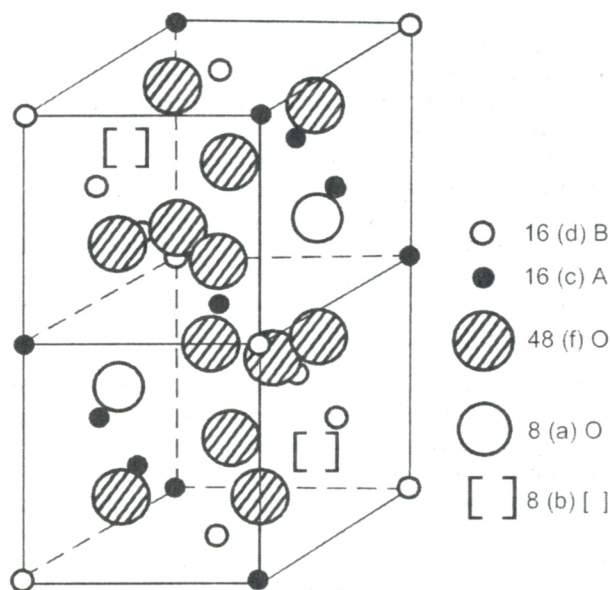


Рис.1. Структура пирохлора

В настоящей работе на основе данных колебательной спектроскопии и анализа особенностей строения пирохлора обсуждаются механизмы разупорядочения ионов кислорода в структуре титанатов  $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$  при повышенных температурах.

### Экспериментальная часть

Синтез образцов состава  $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$ , где  $0 \leq x \leq 0,15$  проводили по керамической технологии из оксидов титана, гадолиния и карбоната каль-

ция. Смесь заданного состава перетирали со спиртом в яшмовой ступке и обжигали в алундовых тиглях при температурах, исключающих появление жидкой фазы. Первый отжиг проводили при  $800^\circ\text{C}$ , последний – при  $1400^\circ\text{C}$ . Фазовый состав продуктов синтеза контролировали рентгенографически на дифрактометре ДРОН-2 в  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Рентгенограммы образцов составов с  $x$  до 0,12 свидетельствуют об образовании пирохлорной структуры с параметром элементарной ячейки  $\approx 10,2 \text{ \AA}$ .

Исследование КР спектров выполнено на спектрометре Renishaw-1000 ( $\text{Ar}^+$ -лазер,  $\lambda = 514,5 \text{ нм}$ ) с помощью высокотемпературной приставки TS-1500 с программным устройством TMS в интервале  $20 - 1000^\circ\text{C}$  при нагревании со скоростью  $50^\circ\text{C}/\text{мин}$  с последующим охлаждением. ИК спектры пропускания регистрировали на спектрометре Specord M-80 в области  $1000 - 300 \text{ см}^{-1}$  от мелко растертых поликристаллических образцов, суспендированных в вазелиновом масле.

### Результаты и их обсуждение

В ИК спектрах (рис. 2) титаната гадолиния и твердых растворов на его основе в диапазоне  $4000 - 300 \text{ см}^{-1}$  обнаружено три интенсивных полосы поглощения с максимумами  $410$ ,  $465$  и  $550 \text{ см}^{-1}$ , отнесенных к колебаниям связей  $\text{Gd-O}$ ,  $\text{Gd-O}'$  и  $\text{Ti-O}$ , соответственно. Введение даже небольшого количества кальция в титанат гадолиния приводит к значительному росту частоты колебания связи  $\text{Ti-O}$  с  $550 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  до  $572 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{Gd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-x/2}$  ( $x=0,03$ ) (рис. 2). Частоты колебаний связей  $\text{Gd-O}$  и  $\text{Gd-O}'$  при  $0 \leq x \leq 0,15$ , равные соответственно  $(410 \pm 9)$  и  $(465 \pm 5) \text{ см}^{-1}$ , практически не изменяются при варьировании состава.

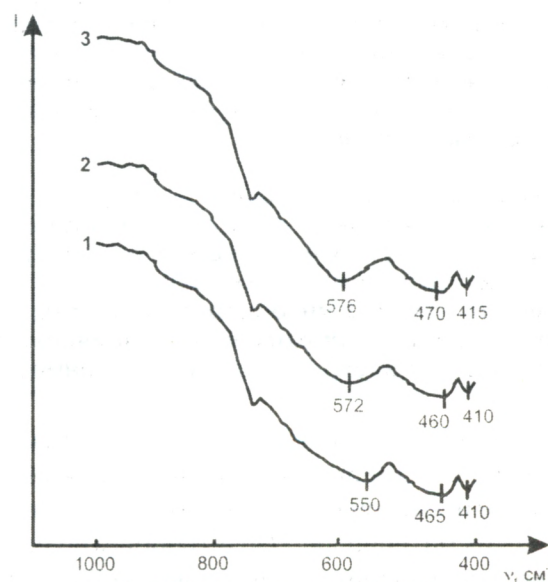


Рис.2. ИК спектры  $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$ :  
1 –  $x = 0$ , 2 –  $x = 0,03$ , 3 –  $x = 0,12$

На КР спектрах титанатов  $\text{Gd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-x/2}$  при комнатной температуре (рис.3) зафиксировано 6 пиков, интенсивность которых заметно уменьшается с ростом содержания кальция. Положе-

ние наиболее интенсивной линии незначительно сдвигается в сторону более низких частот при увеличении  $x$ .

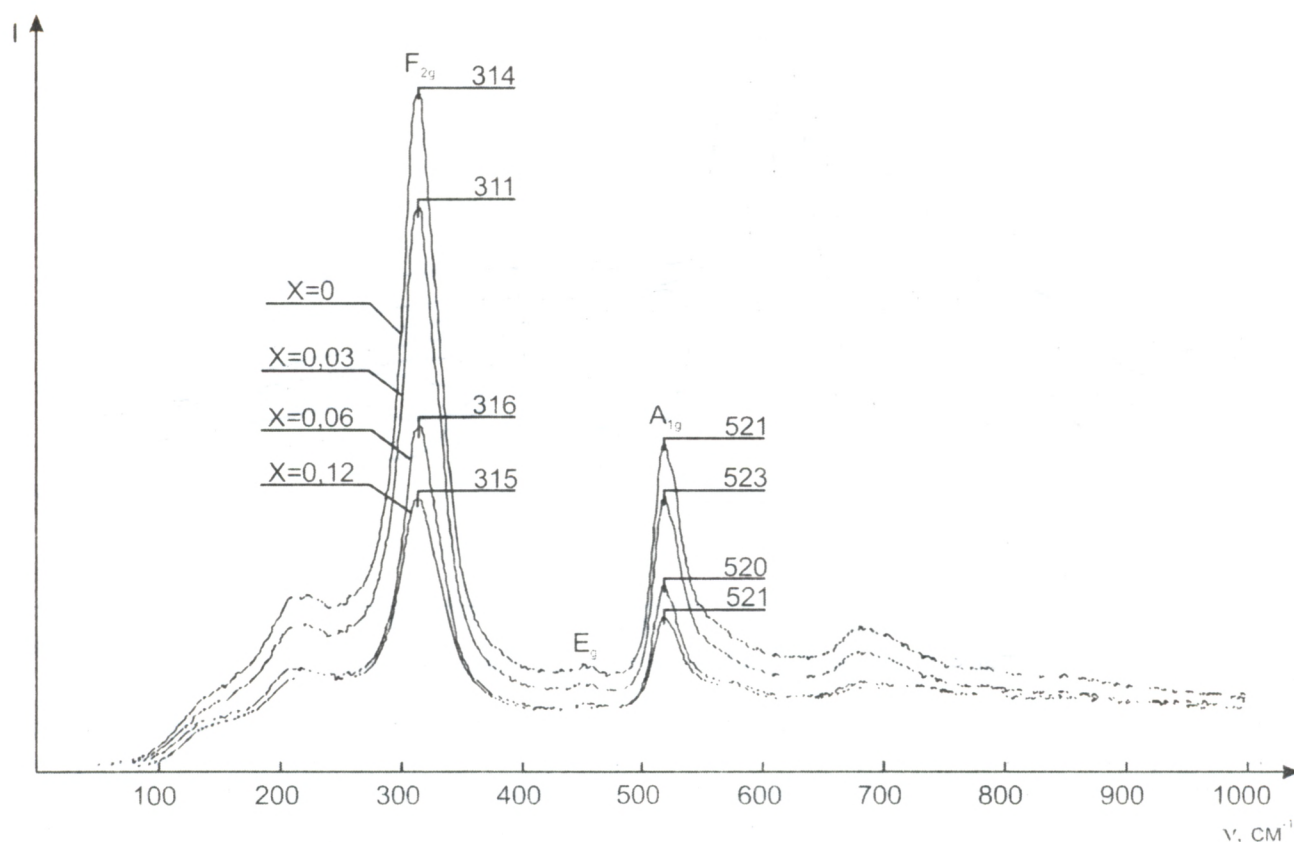


Рис.3. КР спектры  $\text{Gd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-x/2}$  при комнатной температуре

Полученные данные согласуются с выводами фактор-группового анализа нормальных колебаний кристаллов типа пироксенов для волнового вектора  $k \sim 0$  [11]. Из предсказанных 26 нормальных мод ( $\Gamma = A_{1g} + E_g + 2F_{1g} + 4F_{2g} + 3A_{2u} + 3E_u + 8F_{1u} + 4F_{2u}$ ), только 7 колебаний  $F_{1u}$  являются активными в ИК области спектра и 6 колебаний типа  $A_{1g}$ ,  $E_g$ ,  $4F_{2g}$  в спектрах КР. Одна из восьми  $F_{1u}$  мод относится к акустической ветви колебаний кристалла.

Наблюдаемое в ИК спектрах увеличение частот колебаний с 550 до 572  $\text{cm}^{-1}$  в  $\text{Gd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-x/2}$  свидетельствует об уменьшении длины связи Ti-O. Изменение длины связи Ti-O может быть обусловлено, как уменьшением заряда А-катионов за счет замещения ионов  $\text{Gd}^{3+}$  на ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , так и образованием вакансий в кислородных позициях 48f. Последнее приводит к понижению координационного числа ионов  $\text{Ti}^{4+}$  с шести до пяти. Радиус ионов  $\text{Ti}^{4+}$  в пятикратном кислородном окружении (0.51 Å) [12] становится заметно меньше, чем в шестикратном окружении (0.605 Å).

Результатом изменения длины связей Ti-O является увеличение свободного пространства на границах тетраэдров  $\text{A}_2\text{B}_2$ , через которые идет миграция кислорода, заметное уменьшение энергии активации ионной проводимости [13]. Подтверждением этому является то, что с ростом температуры в КР спектрах происходит уширение полос, уменьшение интенсивностей, частотные сдвиги линий и сильное размытие всего спектра (рис. 4). При охлаждении образцов до комнатной температуры спектры принимают прежний вид. Изменения в КР спектрах мы связываем с протеканием в пироксенах  $\text{Gd}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-x/2}$  обратимого процесса разупорядочения структуры типа порядок-беспорядок.

Рассмотрим два механизма разупорядочения кислородной подрешетки. Первый мог бы проходить за счет перераспределения атомов кислорода и структурных вакансий по 64 тетраэдрическим анионным позициям в элементарной ячейке пироксена. Этот процесс, который можно представить как превращение пироксена в дефек-



тний флюорит, по-видимому, не является главным. Наличие основных пиков (хотя и размытых) на КР спектрах показывает, что структура пиро-

хлора сохраняется. Напротив, КР спектры в дефектных флюоритах с кислородной проводимостью часто являются вырожденными [11, 14].

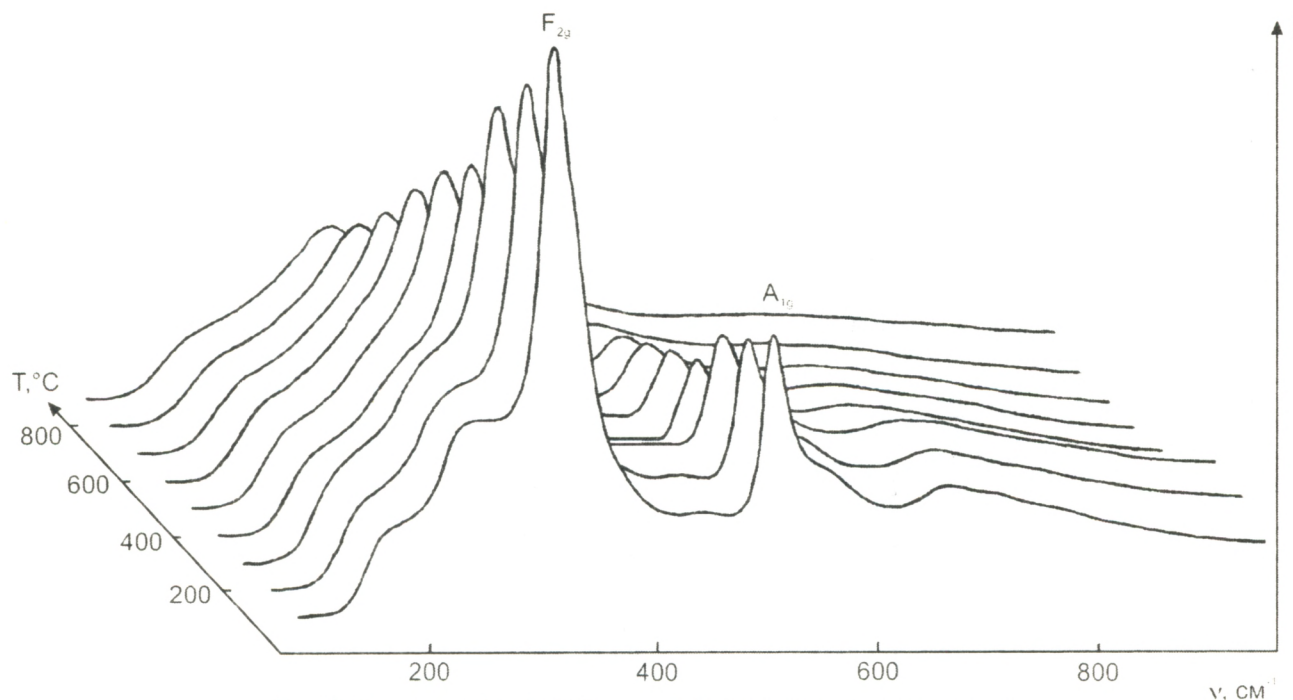


Рис.4. КР спектры  $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$   $x = 0,12$  при различных температурах

При повышенных температурах, вероятно, часть кислорода из позиции 48f переходит в междоузельные позиции в структуре пирохлора. Наличие неэквивалентных, но близкорасположенных анионов кислорода приводит к перекрыванию большинства мод, результатом которого является уширение наблюдаемых линий КР.

### Заключение

Методами колебательной спектроскопии исследовано разупорядочение твердых растворов  $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$  с пирохлорной структурой в за-

висимости от содержания кальция и температуры. Установлено, что введение кальция приводит к появлению в титанатах  $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$  более коротких связей Ti-O, что является причиной резкого уменьшения энергии активации ионной проводимости. При повышении температуры обнаружено разупорядочение анионной подрешетки, связанное с наличием междоузельных ионов кислорода.

*Работа выполнена при поддержке гранта 6-го конкурса-экспертизы молодых ученых РАН 1999 г. (грант №192).*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Andrzej Grzechnik. High-temperature transformations in calcium orthovanadate studied with Raman scattering // Chem. Mater. 1998. V.10. P.1034-1040.
2. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуйев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. М.: Наука, 1987. 160 с.
3. Марадудин А. Дефекты и колебательные спектры кристаллов. М.: Мир, 1968. 410 с.
4. Современная колебательная спектроскопия неорганических соединений / Под ред. Э.Н.Юрченко. Новосибирск: Наука, 1990. 315 с.
5. Риз А. Химия кристаллов с дефектами. М.: ИЛ, 1968. 134 с.
6. Колебательные спектры, особенности строения и ионного переноса в  $Sr_6Ta_2O_{11}$  и твердых растворах на его основе / Н.К.Шиндельман, А.Л.Подкорытов, Л.А.Переляева, А.Я.Нейман, М.П.Цветкова // Неорганические материалы. 1987. Т.23, № 3. С.485-488.
7. Klee W.E., Weitz G. Infrared spectra of ordered and disordered pyrochlore-type compounds in the series  $RE_2Ti_2O_7$ ,  $RE_2Zr_2O_7$  and  $RE_2Hf_2O_7$  // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V.31. P. 2367-2372.
8. Chan S.S., Wachs I.E., Murrell L.L. In situ laser Raman spectroscopy of supported metal oxides // J. Phys. Chem. 1984. V.88. P. 5831-5834.
9. Johuston W.D., Kaminov I.P. Temperature dependence of Raman and Rayleigh scattering in  $LiNbO_3$  and  $LiTaO_3$  // Phys. Rev. 1968. V.168, № 3. P. 1045-1053.

10. Boivin J.C., Mairesse G. Recent material developments in fast oxide ion conductors // Chem. Mater. 1998. V.10. P. 2870-2888.

11. Barry E. Scheetz, William B. White. Characterization of anion disorder in zirconate  $A_2B_2O_7$  compounds by Raman spectroscopy // J. Amer. Ceramic Soc. 1979. V.62, № 9-10. P. 468-470.

12. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and

chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. V.A32, №5. P.751-926.

13. Kramer S., Tuller H. A novel titanate-based oxygen ion conductor  $Gd_2Ti_2O_7$  // Solid State Ionics 1995. V.82. P.15-23.

14. Study by Raman spectroscopy of order-disorder phenomena occurring in some binary oxides with fluorite-related structures / D. Michel, M. Perez, Y. Jorba, R. Collongues // Journal of Raman Spectroscopy 1976. V.5. P.163-180.

\* \* \* \* \*

#### THE INVESTIGATION OF STRUCTURAL DISORDERING BY METHODS OF VIBRATIONAL SPECTROSCOPY

S.A.Koviazina, L.A.Perelaeva, I. A.Leonidov, E.G.Vovkotrub, V.N.Strekalovsky

*This work is devoted to the investigation of defect structure in pyrochlore oxides  $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$  by InfraRed and Raman spectroscopy.*

### Метод линеаризации в инструментальной титриметрии

Б.М.Марьянов. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. 167 с.

В монографии систематизирован и обобщен хеометрический подход к оцениванию параметров титрования (точек эквивалентности, произведений растворимости, констант ионизации, констант устойчивости и других, имеющих аналитическое значение величин), основанный на линейной анаморфозе гиперболических, логарифмических и биологарифмических кривых волюмометрического титрования, а также логарифмических кривых осадительного кулонометрического титрования. Приведены математические модели процессов титрования по реакциям ассоциации ионов и окислительно-восстановительным реакциям, в том числе кривых дифференцированного осадительного титрования двух и более ионов разного сорта при их совместном присутствии, кривых титрования смесей кислот различной силы, многопротонных кислот и простых амальгам металлов. Описаны алгоритмы счета параметров титрования с использованием аппарата линейного регрессионного анализа, даны примеры их оценивания при помощи альтернативного конфлюэнтного анализа, приведены тексты компьютерных Pascal-программ, реализующих вычислительные алгоритмы метода линеаризации.

Книга предназначена для химиков-аналитиков; будет полезна также преподавателям вузов, аспирантам и студентам, специализирующимся в области аналитической химии.

Заявки просим направлять по адресу:  
634029, г.Томск, ул.Никитина, 4. Издательство ТГУ.